

## STABILIZATION OF OIL AND FAT

**Publication number:** JP11012592

**Publication date:** 1999-01-19

**Inventor:** KITAO SATORU; SHIMAOKA YOKO; FUJII NORIKAZU

**Applicant:** KIKKOMAN CORP

**Classification:**

- international: **A23D9/06; C09K15/34; C11B5/00; C11B5/00;  
A23D9/06; C09K15/00; C11B5/00; C11B5/00; (IPC1-7):  
C11B5/00; A23D9/06; C09K15/34**

- european:

**Application number:** JP19970180310 19970623

**Priority number(s):** JP19970180310 19970623

**Report a data error here**

### Abstract of JP11012592

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To stably retain oils and fats throughout a long term by adding a soy sauce to the oils and fats rich in polyunsaturated fatty acid and mixing the added material. **SOLUTION:** (A) Oils and fats, preferably a polyunsaturated fatty acid, for example a fish oil, is stabilized by adding (B) a soy sauce to the component A. The adding amount of the component B is preferably 0.1-20 V/V% for the total quantity of the components A and B. As the result, the oxidation of the oils and fats is suppressed, and the off-flavor by the oxidation of fats and oils is prevented. The masking effect against peculiar odors caused by the fish oil, etc., can be also expected.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12592

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 1 1 B 5/00

C 1 1 B 5/00

A 2 3 D 9/06

A 2 3 D 9/06

C 0 9 K 15/34

C 0 9 K 15/34

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-180310

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月23日

(71) 出願人 000004477

キッコーマン株式会社

千葉県野田市野田339番地

(72) 発明者 北尾 悟

千葉県野田市野田339番地キッコーマン株式会社内

(72) 発明者 嶋岡 洋子

千葉県野田市野田339番地キッコーマン株式会社内

(72) 発明者 藤井 則和

千葉県野田市野田339番地キッコーマン株式会社内

(54) 【発明の名称】 油脂の安定化方法

(57) 【要約】

【課題】 高度不飽和脂肪酸を含有する魚油などの油脂類の酸化を抑制し、油脂類を長期間にわたり安定に保持しうる強い抗酸化力を有する天然抗酸化剤を用いた、油脂の安定化方法を提供する。

【解決手段】 油脂類に、しょうゆ油を添加する油脂類の安定化方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】油脂類にしょうゆ油を添加することを特徴とする油脂類の安定化方法。

【請求項2】油脂類が、高度不飽和脂肪酸を含有する油脂類である請求項1記載の油脂類の安定化方法。

【請求項3】添加するしょうゆ油の添加量が、油脂類としょうゆ油の合計量に対し、0.1～20V/V%である請求項1記載の油脂類の安定化方法。

【請求項4】油脂類が、魚油である請求項1記載の油脂類の安定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、油脂類の安定化に関し、さらに詳しくは、しょうゆ醸造の過程において副産物として生ずるしょうゆ油を油脂類に添加することにより、高度不飽和脂肪酸に富む魚油などの油脂類の安定化方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、油脂類は、酸素・光・熱・微生物などの作用を受け易く、変質を起こすと風味が悪くなるだけでなく、栄養価が低下する。そのため食品製造者や消費者にとって、食品中に存在する油脂の自動酸化は常に関心の持たれる問題である。このことから、現在までに多くの酸化剤ないしは酸化化方法が提案されてきたが、特に魚油などのような高度不飽和脂肪酸を多く含有する油脂に対して有効な、満足すべき酸化化剤はまだない。したがって、油脂及び油脂食品の酸化を防止し、安定化を図る酸化化方法の開発が望まれている。

【0003】従来、油脂類の酸化を防止するのに、BHT（ジブチルヒドロキシトルエン）あるいはBHA（ブチルヒドロキシアニソール）などのフェノール系合成酸化化剤が主に用いられてきた。しかし、それら合成酸化化剤は、近年その毒性が問題とされ、その使用に際しては製造者が自主規制しているというのが現状である。また、合成酸化化剤は、加工工程の加熱などにより効力が低下する傾向があり、法定許可の範囲での使用量では満足すべき効果が得られない場合がある。また、食品用酸化化剤として最も広く用いられているトコフェロールは、安全性・物性の点では優れているが、高度不飽和脂肪酸脂質に対する酸化化力の点で劣っている。また、茶葉抽出物や茶葉中のカテキンの酸化化性を利用した酸化化剤の報告（特開昭60-145076号公報など）があるが、これらは、いずれも若干酸化化力が増加するものの、魚油のような高度不飽和脂肪酸を含有する油脂に対して必ずしも満足すべきものではない。

【0004】ところで、魚油の多くは、血清中のコレステロール・トリグリセライドなどの脂質成分の濃度を下げ、血小板の凝集を抑制することによる血栓生成の予防、心筋梗塞や動脈硬化症の予防および治療効果を有することが明らかにされている。魚油の成分のうち、特に

高度不飽和脂肪酸であるエイコサペンタエン酸（EPA）やドコサヘキサエン酸（DHA）などの $\omega$ -3系高度不飽和脂肪酸は、上記の作用以外にも制ガン作用などの生理作用を有している。また、それらは最近の研究で、DHAが記憶力・学習能力の向上、幼児の脳の発達など他の $\omega$ -3脂肪酸にはない種々の生理作用を有していることが指摘されてから注目されはじめ、機能的食品や健康食品の素材や医薬品原料としての応用開発が盛んに行なわれるようになった。これら高度不飽和脂肪酸は、イワシ、サバ、カツオ、マグロなどの魚油中に遊離脂肪酸あるいは脂肪の構成成分として多く含まれ、特にカツオ、マグロの頭部に存在する眼窩脂肪には30～40%のDHAが含まれていると言われている。

【0005】また、魚油（フィードオイル）は、飼料のエネルギーを高めて養魚の生産性を向上せしめることを目的とし、養殖魚用飼料に配合されるか、又は給餌の際に他の飼料とともに混合して利用されている。特に近年、蛋白資源などの不足に伴い、魚油などの油脂は、養殖魚用飼料に多量に配合して使用されるようになってきたが、油脂原料を他の飼料に直接配合して製造する場合、保存中における油脂の安定性が問題となる。すなわち、これら高度不飽和脂肪酸を含有する魚油などの油脂は、精製した当初は魚油特有の不快感・異味・異臭はないが、不飽和結合を多く有しているため、不安定で、時間の経過と共に酸素・光・熱・微生物などの作用を受けて酸化劣化し、異味、異臭が発生してくる。この異臭はいわゆる戻り臭と言われており、この酸化劣化は、油脂を含有する養殖魚用などの飼料、機能的食品、健康食品などの製品に異臭をもたらすだけでなく、例えば油脂中のDHAやEPAなどの高度不飽和脂肪酸が有する本来の各種の機能性を低下させることから、それらを含有する製品の開発を困難にしている。また、エゴマ油などのような二重結合にはさまれた活性メチレン基の数の多い $\alpha$ -リノレン酸含有量の高い油脂は、極めて酸化安定性に欠けるため、それらの油を安定性のよい製品とするのは難しい現況にある。さらにまた、油脂に水素添加して油脂の長期間の保存を図る方法が知られているが、水素添加では高度不飽和脂肪酸含量を著しく低下させることになり、本来、高度不飽和脂肪酸が有する前記した栄養生理学的効果を損なうこととなり、必ずしも満足すべきものではない。

【0006】一方、油脂の酸化による不快感・異臭を消すために、マスキング剤として例えばハーブ、タイムなどの香辛料の抽出物、柚子、レモンなどの柑橘類の抽出物、あるいは茶葉抽出物などが用いられるが、それらは魚油など高度不飽和脂肪酸ないしはこれらを含有する油脂に対し、一時的な効果は認められるものの、経時的に油脂が変敗するにつれてこれらのマスキング効果はなくなっていくのが欠点である。このような現状から、強い酸化化力を有し、長期にわたり油脂類を安定に保持し、うる

天然抗酸化剤の出現が要望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記した従来の抗酸化剤又は抗酸化方法が有する欠点のない、高度不飽和脂肪酸を含有する魚油などの油脂類の酸化を抑制し、油脂類を長期間にわたり安定に保持しうる強い抗酸化力を有する天然抗酸化剤を用いた、油脂の安定化方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するため、鋭意研究を重ねた結果、高度不飽和脂肪酸を含有しそれ自体が酸化による変質が予想されるしょうゆ油を、高度不飽和脂肪酸に富む油脂類に添加して混合すると、意外にも油脂を安定に保持しうる効果を有すること、また経時変化に伴う戻り臭などの劣化臭を防止する著しい効果があること、さらにまた油脂類にしょうゆ油を添加すると、意外にも魚油など油脂特有の臭気をマスキングする効果があることも見出し、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、油脂類にしょうゆ油を添加することを特徴とする油脂類の安定化方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】先ず、本発明に適用できる油脂類としては、高度不飽和脂肪酸を含有する油脂であればいかなるものでもよく、例えば魚油、EPA又はDHAなどの $\omega$ -3系高度不飽和脂肪酸を含有するもの、 $\alpha$ -リノレン酸含量の高いエゴマ油などが挙げられる。

【0010】また、本発明に用いられるしょうゆ油とは、通常のしょうゆ製造工程で得られる油性の物質で、通称しょうゆ油と言われているものである。すなわち、しょうゆ油は、通常のしょうゆの製造における副産物であって、原料として脱脂加工大豆又は丸大豆に適量加水したのち、これを加熱処理した蒸煮大豆、及び炒って適度に割砕した小麦とを混合し、この混合物にしょうゆ用の麹菌を接種し、これを培養してしょうゆ麹とし、該麹と食塩水とを混合して諸味とし、この諸味を適宜の期間発酵熟成させて熟成諸味とした後、この熟成諸味を圧搾機で圧搾して生揚げしょうゆとしょうゆ粕に分離し、得られた生揚げしょうゆの表面に浮かぶ油を分離して採取される。一般に丸大豆を使用したときは脱脂加工大豆を使用したときよりもしょうゆ油が多く採取される。しょうゆ油中の主な脂肪酸は、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸で、他にミリスチン酸、アラキジン酸なども認められるが、諸味熟成中に、微生物的又は化学的变化を受けて生成されるしょうゆ油は、原料由来の油とは性状が著しく異なっている。本発明においては、上記したような方法で脱脂加工大豆又は丸大豆を使用して得られるしょうゆ油のいずれでも適用できる。油脂類に上記しょうゆ油を添加するに当たっては、対象とする油脂に均一に混合されるように

するのが望ましい。その際の混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば通常用いられている機械的な攪拌機などが採用できる。。また、添加するしょうゆ油の添加量は、特に制限はないが、本発明の目的を達成するためには、対象の油脂類としょうゆ油の合計量に対し、0.1～20V/V%とすればよく、好ましくは1～10V/V%である。前記の割合が0.1V/V%未満のときは、本発明の目的を十分達成できない。なお、しょうゆ油を魚油などの油脂に添加する際、しょうゆ油を単独で用いてもよく、また他の抗酸化剤などと併用して用いてもよい。

【0011】前記のようにして油脂類にしょうゆ油を添加することにより、油脂類の酸化が抑制され、油脂の酸化による異臭の発生を防止することができるので、マスキング剤を用いる必要がない。しかも、油脂にしょうゆ油を添加することにより、油脂が有する特有の臭気も抑制し、マスキング効果も得られる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら制限されるものではない。

実施例1（油脂の酸化抑制効果）

300mlのビーカーに、a；魚油（「理研フィードオイル $\Omega$ 」理研ビタミン社製）200ml、b；大豆油（和光試薬一級）200ml、c；しょうゆ油（キッコーマン社製）200ml、d；魚油180ml+大豆油20ml（比較区分）、e；魚油180ml+しょうゆ油20ml（本発明区分）の各油脂サンプルを調製した。前記の各サンプルを25℃、37℃、50℃で、開放系で保持し、図1、図2、図3に示した各保持時間（週）における過酸化価（Peroxide Value、POV）を経時的に測定した。なお、POV（meq/Kg）は、社団法人 日本油化学会編 基準油脂分析試験法（1996年版）に準拠して測定した。その結果を図1、図2、図3に示す。なお、各図において、+印は、a（魚油100%）を、○印は、b（大豆油100%）を、□印は、c（しょうゆ油100%）を、●印は、d（比較区分）を、また■印は、e（本発明区分）をそれぞれ意味する。

【0013】各図に示すように、大豆油は25℃においては若干POVの増加を抑制しているように見えるが、しょうゆ油添加区より抑制度は低く、この現象は単に魚油の濃度が薄くなったためであると解釈される。また、37℃、50℃においては、大豆油単独ではPOVが顕著に上昇し、比較区分は殆どPOVの増加を抑制する効果は見られない。そして各温度において、いずれもしょうゆ油を10%添加した本発明区分は比較区分に比べて明らかに有意にPOVの上昇を抑制していることが認められる。このことから、本発明によれば、魚油の酸化を抑制し、油脂を安定に保持できることがわかる。

【0014】実施例2（油脂の臭気のマスキング効果）  
魚油特有の臭気を官能検査によって比較するため、①（魚油100%）；魚油（「理研フィードオイルΩ」理研ビタミン社製）を40℃、10分間処理した魚油200ml、②（比較区分）；前記処理した魚油180ml+大豆油20ml、③（本発明区分）；前記処理した魚

表1

	1位とした人数	2位とした人数	3位とした人数	平均
魚油100%	4	13	24	2.49
比較区分	6	24	11	2.12
本発明区分	31	4	6	1.35

【0016】表1に示すように、魚油100%を一位とした人が4人、比較区分を一位とした人が6人、本発明区分を一位とした人が31人であり、本発明区分は、魚油100%区又は比較区分とは危険率1%以下で有意な差があった。このことから、大豆油では魚油特有の臭気をマスキングする効果はないが、しょうゆ油は魚油臭を抑制する効果があることがわかる。以上の結果より、しょうゆ油は、高度不飽和脂肪酸を豊富に含有する魚油などの酸化変敗を抑制し、酸化変敗に伴う戻り臭の防止にも役立つことが明らかとなった。

【0017】

【発明の効果】本発明の方法によれば、高度不飽和脂肪酸を含有する魚油などの油脂類を強い抗酸化力で抑制し、油脂類を長期間にわたり安定に保持することができる。したがって、本発明によれば、本来高度不飽和脂肪酸が有する種々の栄養生理学的効果を保持することができ、また酸化による異臭の発生を防止することができる

油180ml+しょうゆ油20mlの3サンプルを用意した。上記のサンプルについて、41人のパネラーにより、魚油臭の少ない順に順位づけをした結果を表1に示す。

【0015】

【表1】

ので、魚油などの油脂を使用した、養殖魚用などの飼料、機能性食品、健康食品、医薬品などへの応用開発が可能となる。また、本発明の方法においては、自然のしょうゆ油を用いるので、安全であり、従来の合成抗酸化剤を用いる際の毒性などの問題がない。さらなる本発明の効果として、しょうゆ油を油脂に添加することにより、しょうゆ油がマスキング効果を発揮し、魚油などが有する油脂特有の臭気を抑制することができる。このようなことから、本発明は産業上極めて有用である。

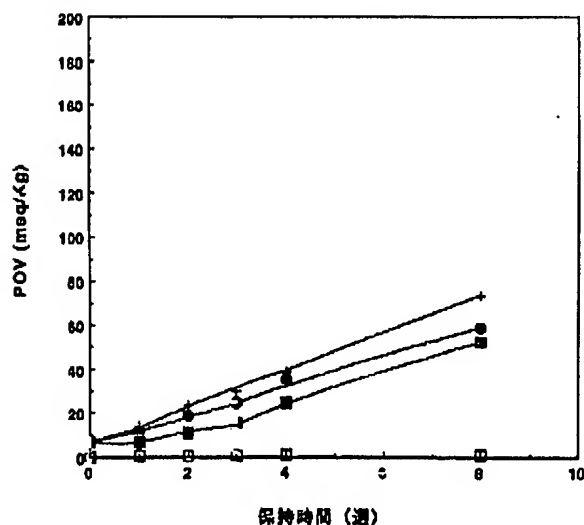
【図面の簡単な説明】

【図1】25℃における各保持時間（週）と過酸化価（POV）の関係を示すグラフ。

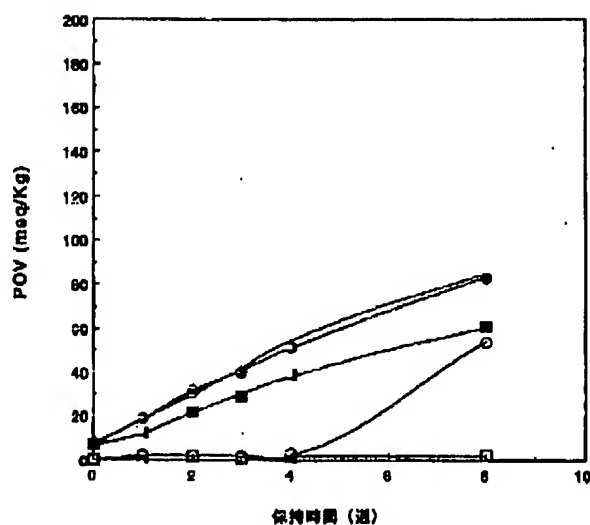
【図2】37℃における各保持時間（週）と過酸化価（POV）の関係を示すグラフ。

【図3】50℃における各保持時間（週）と過酸化価（POV）の関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



(5)

特開平11-12592

【図3】

